



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 335 A1

4(51) C 01 F 7/50

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 F / 292 710 0

(22) 21.07.86

(44) 11.11.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Menz, Dirk-Henning, Dr. rer. nat.; Titt, Ingelore; Baronius, Wolfgang, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid

(57) Erfindungsbetreff ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid aus eisenhaltigem, dehydratisiertem Aluminiumfluorid durch Sublimation für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik. Erfindungsziel ist die Bereitstellung eines Verfahrens, das die Herstellung von wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid unter Vermeidung des Einsatzes reiner Ausgangsstoffe und von Reinstbedingungen ermöglicht und gewährleistet, daß das so gewonnene alpha-Aluminiumfluorid den hohen Anforderungen an die Reinheit, insbesondere an den Eisengehalt im Spurenelementbereich, für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik entspricht. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines Verfahrens, mit dem aus einem eisenhaltigen, dehydratisierten Aluminiumfluorid durch Sublimation eine Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid möglich ist. Erfindungsgemäß wird eisenhaltiges, wasserfreies alpha-Aluminiumfluorid, das bis zu 7 Ma.-% Wasser enthalten kann, vor dem Sublimieren bei einem Unterdruck kleiner oder gleich 1 Torr unter Aufheizen bei einer Temperatur zwischen 650 °C und 1000 °C getempert.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid aus eisenhaltigem, dehydratisiertem Aluminiumfluorid durch Sublimation, **gekennzeichnet dadurch**, daß man vor dem Sublimieren das eisenhaltige, dehydratisierte Aluminiumfluorid bei einem Unterdruck kleiner oder gleich 1 Torr unter Aufheizen bei einer Temperatur zwischen 650°C und 1000°C tempert.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das eisenhaltige, dehydratisierte Aluminiumfluorid mit einer Geschwindigkeit zwischen 5K/min bei dem Unterdruck auf die Temperatur aufheizt und diese Temperatur während einer Zeit zwischen 30 min und 180 min bei dem Unterdruck hält.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das eisenhaltige, dehydratisierte Aluminiumfluorid mit einer Geschwindigkeit zwischen 1,5K/min und 3K/min bei dem Unterdruck auf die Temperatur aufheizt und diese Temperatur während einer Zeit von höchstens 5 min bei dem Unterdruck hält.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das eisenhaltige, dehydratisierte Aluminiumfluorid bis zu 7 Ma.-% Wasser, vorzugsweise bis zu 2 Ma.-%, enthält.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Sublimation bei einer Temperatur zwischen 970°C und 1250°C und einem Unterdruck zwischen 1 Torr und 20 Torr vornimmt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid aus eisenhaltigem, dehydratisiertem Aluminiumfluorid durch Sublimation für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik, insbesondere für die Herstellung von Displays und Lichtleitern.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Für den Einsatz von wasserfreiem Aluminiumfluorid in der Opto- und Mikroelektronik, insbesondere für die Herstellung von Displays und Lichtleitern, werden sehr hohe Anforderungen an die Reinheit gestellt, insbesondere an einen Eisengehalt im Spurenelementbereich.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, mit denen wasserfreies Aluminiumfluorid hergestellt wird. Das dabei zum Teil in beträchtlichen Mengen gewonnene Aluminiumfluorid wird beispielsweise als Flußmittel bei der elektrolytischen Aluminiumgewinnung und als Glasurmittel in der keramischen Industrie eingesetzt. Die Reinheit des nach diesen Verfahren hergestellten wasserfreien Aluminiumfluorids entspricht nicht den sehr hohen Reinheitsanforderungen im Spurenelementbereich für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik.

In einer DD-Patentanmeldung wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid vorgeschlagen, das den Reinheitsanforderungen für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik entspricht. Verfahrensgemäß wird unter Reinstbedingungen aus reinsten Ausgangsstoffen kristallines Diammoniumpentafluoraluminat-Monohydrat, hergestellt, dieses im Inertgasstrom dehydratisiert und thermisch gespalten und das dabei gebildete gamma-Aluminiumfluorid quantitativ in die alpha-Modifikation umgewandelt. Das verfahrensgemäß hergestellte alpha-Aluminiumfluorid enthält mindestens 98 Ma.-%  $\text{AlF}_3$ , höchstens 2 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger als 5 ppm Eisen und hat einen Glühverlust von weniger als 0,5 Ma.-% (gemessen bei 500°C unter Luftzutritt) sowie höchstens 0,05 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ . Nachteilig ist insbesondere der große technisch-ökonomische Aufwand für die reinsten Ausgangsstoffe und zur Gewährleistung der Reinstbedingungen.

Es ist nun bekannt, daß wasserfreies Aluminiumfluorid unter Normaldruck bei 1260°C sublimiert (Chemiker-Kalender; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Seite 50 und 51). Ferner ist aus Bull. Soc. Chim. France 1969 I, Seite 267, bekannt, daß Aluminiumoxid von wasserfreiem Aluminiumfluorid durch Sublimation getrennt werden kann. Die Sublimation des wasserfreien Aluminiumfluorids erfolgt dabei unter Normaldruck bei 1250°C bzw. im Vakuum bei 1050°C. Dieser Veröffentlichung sind jedoch keine Hinweise zu entnehmen, daß neben der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlF}_3$ -Trennung auch eine Verringerung weiterer Verunreinigungen bis in den Spurenelementbereich erfolgt, insbesondere von Eisen.

Zum Hochtemperaturverhalten von Eisenfluorid sind der Literatur nur sehr widersprüchliche Angaben zu entnehmen. Während im Chemiker-Kalender; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Seite 76 und 77, ein Schmelzpunkt für Eisenfluorid von 1030°C angegeben wird, ist aus Barin — Knacke „Thermochemical properties of inorganic substances“, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1973, Seite 279 eine Sublimationstemperatur von 927°C zu entnehmen.

Die Extrapolation der in J. inorg. nucl. Chem. 29 (1967) 673 angegebenen Temperatur ergibt dagegen eine Sublimationstemperatur von 1115°C. Diese unterschiedlichen Angaben sind auf die schon in Z. anorg. allg. Chem. 183 (1929) 199 beschriebene extreme Hydrolyseempfindlichkeit und HF-Dampfflüchtigkeit des Eisenfluorids zurückzuführen. Die Hydrolyseempfindlichkeit des Eisenfluorids ist so groß, daß schon Spuren von Wasser, die selbst im Vakuum oder im Inertgasstrom auch beim Einsatz entwässerter Produkte nicht völlig ausgeschlossen werden können, zur Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und HF führen. Damit entsteht einerseits das nichtflüchtige  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , andererseits aber auch der eine Eisenfluoridverflüchtigung begünstigende Fluorwasserstoff. Bei Anwesenheit von Aluminiumfluorid erfolgt auch eine partielle Hydrolyse des Aluminiumfluorids und damit eine Erhöhung der HF-Konzentration. Somit sind Abscheidungen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Eisenfluoridverflüchtigungen im HF-Strom in einem sehr weiten Temperaturgebiet sowohl im Schüttbett als auch im Gasraum möglich. Diese komplizierten Reaktionsfolgen führen im allgemeinen zu einer Verteilung der Eisenverbindungen im gesamten

Reaktionssystem, was einer Abtrennung von Eisenverunreinigungen bis in den Spurenbereich entgegensteht. Auch die drastische Erhöhung der HF-Konzentration mit dem Ziel,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{FeF}_3$  überführen, ist nicht möglich, da dann durch Bildung von Aluminiumfluoridgaskomplexen die Aluminiumfluoridverdampfung schon bei  $700^\circ\text{C}$  einsetzt, die Temperaturgebiete von Eisen- und Aluminiumverdampfung überlappen, und damit eine Trennung auf sublimativem Wege unmöglich macht.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid unter Vermeidung des Einsatzes von reinsten Ausgangsstoffen und von Reinstbedingungen ermöglicht und gewährleistet, daß das so gewonnene alpha-Aluminiumfluorid den hohen Anforderungen an die Reinheit, insbesondere an den Eisengehalt im Spurenelementbereich, für den Einsatz in der Opto- und Mikroelektronik, insbesondere für die Herstellung von Displays und Lichtleitern, entspricht.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem aus einem eisenhaltigen dehydratisierten Aluminiumfluorid durch Sublimation eine Herstellung von hochreinem, wasserfreiem alpha-Aluminiumfluorid möglich ist. Man erhält erfindungsgemäße hochreines, wasserfreies alpha-Aluminiumfluorid, das bis zu 7 Ma.-% Wasser, vorzugsweise bis zu 2 Ma.-%, enthalten kann, vor dem Sublimieren bei einem Unterdruck kleiner oder gleich 1 Torr unter Aufheizen bei einer Temperatur zwischen  $650^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  tempert.

Das Tempern des dehydratisierten Aluminiumfluorids unter Aufheizen kann unter Berücksichtigung des Eisengehalts erfolgen, indem das Aufheizen

- mit einer Geschwindigkeit zwischen 5 K/min und 30 K/min bei dem Unterdruck auf die Temper-Temperatur erfolgt und man diese Temperatur während einer Zeit zwischen 30 min und 180 min bei dem Unterdruck hält oder
- mit einer Geschwindigkeit zwischen 1,5 K/min und 3 K/min bei dem Unterdruck auf die Temper-Temperatur erfolgt und man diese Temperatur während einer Zeit von höchstens 5 min bei dem Unterdruck hält.

Das Tempern und das Sublimieren kann man in zwei Verfahrensstufen vornehmen, wobei die Abscheidung der Eisenverunreinigungen, die durch das Tempern verflüchtigt werden, und die Abscheidung des sublimierten Aluminiumfluorids in verschiedene Desublimatoren vorgenommen werden können. Der Desublimator des Aluminiumfluorids sollte dabei in Abhängigkeit von Durchmesser und Temperaturgradient so gestaltet sein, daß nach Abscheidung der maximalen Menge von Aluminiumfluorid eine freie Öffnung von mindestens 2% des ursprünglichen Durchmessers erhalten bleibt.

Es ist als überraschend anzusehen, daß man unter den erfindungsgemäßen Temperbedingungen aus einem eisenhaltigen, dehydratisierten Aluminiumfluorid, das bis zu 7 Ma.-% Wasser enthalten kann, die durch die Hydrolysevorgänge gebildeten HF-Mengen so regulieren und dabei die Eisenverunreinigungen derart verflüchtigen kann, daß man den Eisengehalt des Aluminiumfluorids, insbesondere auch den, der in Aluminiumfluorid-Körnern eingeschlossen ist, bis in den Spurenelementbereich abzureichern in der Lage ist. Bereits enthaltene und/oder auch gebildete Verunreinigungen an Aluminiumoxid verbleiben im Sublimationsrückstand des Aluminiumfluorids. Das erfindungsgemäß hergestellte alpha-Aluminiumfluorid enthält mindestens 98 Ma.-%  $\text{AlF}_3$ , höchstens 2 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger als 5 ppm Eisen und hat einen Glühverlust von weniger als 0,5 Ma.-% (gemessen bei  $500^\circ\text{C}$  unter Luftzutritt) sowie höchstens 0,0005 Ma.-% Si.

### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

#### Beispiel 1

30 g dehydratisiertes, 900 ppm Eisen und 2 Ma.-% Wasser enthaltendes  $\text{AlF}_3$  wurde bei einem Druck von 1 Torr mit einer Geschwindigkeit von 7,5 K/min auf  $950^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen im Vakuum wurde das so erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe bei 1 Torr und  $1050^\circ\text{C}$  sublimiert.

Ausbeute: 72%

Fe-Gehalt: 5 ppm

$\Delta m$  ( $500^\circ\text{C}$ ): 0,2%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt: < 1%

#### Beispiel 2

42 g dehydratisiertes, 200 ppm Eisen enthaltendes  $\text{AlF}_3$  wurde bei einem Druck von 1 Torr mit einer Geschwindigkeit von 9 K/min auf  $950^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 75 min bei diesen Bedingungen behandelt. Anschließend wurde das Produkt auf  $1050^\circ\text{C}$  aufgeheizt und sublimiert.

Ausbeute: 86%

Fe-Gehalt: 1,8 ppm

$\Delta m$  ( $500^\circ\text{C}$ ): 0,2%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt: < 2%

Si-Gehalt: 0,0002%

**Beispiel 3**

110g dehydratisiertes, 10 ppm Eisen enthaltendes  $\text{AlF}_3$  wurde bei einem Druck von 1 Torr aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit über  $650^\circ\text{C}$  betrug  $2\text{K}/\text{min}$ , das Produkt wurde 5 min bei  $950^\circ\text{C}$  gehalten, anschließend auf  $1050^\circ\text{C}$  aufgeheizt und sublimiert.

Ausbeute: 88%

Fe-Gehalt:  $< 1\text{ ppm}$

$\Delta m$  ( $500^\circ\text{C}$ ): 0,2%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt:  $< 1\%$

Si-Gehalt: 0,0002%

---